

PCT/JP 03/08899

#2

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

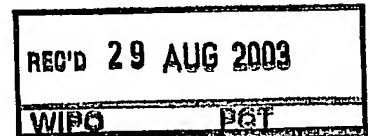
11.07.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年 7月18日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-210210
[ST. 10/C]: [JP2002-210210]



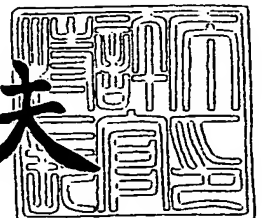
出 願 人
Applicant(s): シャープ株式会社
東洋合成工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 8月14日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特2003-3065624

【書類名】 特許願

【整理番号】 T012002009

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08G 61/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府大阪市阿倍野区長池町 2 2 番 2 2 号 シャープ株式会社内

【氏名】 山原 基裕

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内

【氏名】 小原 智

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県印旛郡印旛村若萩 4 - 2 - 1 東洋合成工業株式会社 感光材研究所内

【氏名】 多田 健太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005049

【氏名又は名称】 シャープ株式会社

【特許出願人】

【識別番号】 000222691

【氏名又は名称】 東洋合成工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101236

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗原 浩之

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 042309

【納付金額】 21,000円



【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9710957

【プルーフの要否】 要

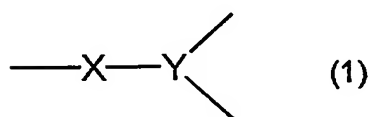
【書類名】 明細書

【発明の名称】 デンドリック高分子及びこれを用いた電子デバイス素子

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 置換基を有してもよい 2 価の有機基である線状部 X と、置換基を有してもよい 3 価の有機基である分岐部 Y とからなる下記一般式 (1) の繰り返し構造単位を有し、前記線状部 X は少なくとも 1 つのチエニレン構造を含み且つ前記分岐部と少なくとも部分的に共役していることを特徴とするデンドリック高分子。

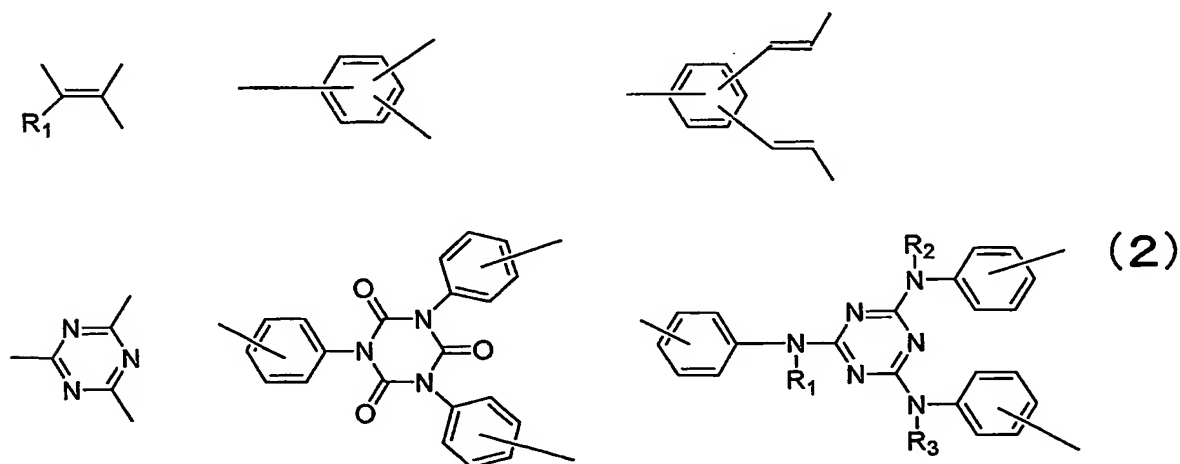
【化 1】



【請求項 2】 請求項 1 において、前記分岐部 Y が、分岐中心として、鎖式炭化水素（脂肪族炭化水素）、環式炭化水素（脂環式化合物及び芳香族化合物）、及び複素環式化合物（芳香族性を持つもの及び芳香族を持たないもの）から選択される化合物を含むことを特徴とするデンドリック高分子。

【請求項 3】 請求項 2 において、前記分岐部 Y が、下記式 (2) から選択されることを特徴とするデンドリック高分子。

【化 2】

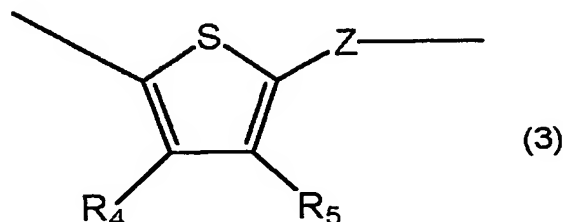


R₁, R₂, R₃ = 水素原子, アルキル基

【請求項 4】 請求項 1 ~ 3 の何れかにおいて、前記線状部 X が、下記一般

式(3)で表され且つ前記分岐部 Y と少なくとも部分的に共役していることを特徴とするデンドリック高分子。

【化 3】



(式中 Z は、チエニレンと少なくとも部分的に共役した、置換基を有してもよい 2 価の有機基又は単結合であり、R₄、R₅ は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される)

【請求項 5】 請求項 4 において、前記置換基 Z は、置換または非置換の鎖式炭化水素（脂肪族炭化水素）、環式炭化水素（脂環式化合物及び芳香族化合物）、及び複素環式化合物（芳香族性を持つもの及び芳香族を持たないもの）から選択される 1 種または複数種で構成されることを特徴とするデンドリック高分子。

【請求項 6】 請求項 5 において、前記置換基 Z は、置換または非置換の不飽和脂肪族炭化水素、及び環式若しくは複素環式の芳香族化合物から選択される 1 種または複数種で構成されることを特徴とするデンドリック高分子。

【請求項 7】 請求項 6 において、前記置換基 Z は、不飽和脂肪族炭化水素、及び環式若しくは複素環式の芳香族化合物から選択される 1 種で構成されることを特徴とするデンドリック高分子。

【請求項 8】 請求項 1～7 の何れかのデンドリック高分子を用いたことを特徴とする電子デバイス素子。

【請求項 9】 請求項 8 において、電荷輸送デバイス素子であることを特徴とする電子デバイス素子。

【請求項 10】 請求項 8 において、スイッチングトランジスタ素子であることを特徴とする電子デバイス素子。

【請求項 11】 請求項 8 において、発光デバイス素子であることを特徴とする電子デバイス素子。

【請求項 12】 請求項 8 において、光電変換デバイス素子であることを特徴とする電子デバイス素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、キャリア伝導性を有する新規な dendritic 又はハイパーブランチポリマーである dendritic 高分子及びそれを用いた電子デバイスに関する。特に、本発明の dendritic 高分子は、キャリアを極めて高い効率で伝導するので、キャリア伝導を必要とするデバイス用途、例えば、有機トランジスタ（有機 FET、有機 TFT）等のスイッチング素子や、太陽電池や、有機 EL 等の材料に用いて好適なものである。

【0002】

【従来の技術】

導電性有機高分子は、1970 年代後半から、科学的及び技術的に注目されている。これらの比較的新しい技術は、金属の電子的及び磁気的特性を有すると同時に、従来の有機重合体の物理的及び機械的特性を保持している。導電性有機高分子の例には、ポリ p-フェニレン類、ポリ p-フェニレンビニレン類、ポリアニリン類、ポリチオフェン類、ポリピロール類、ポリアジン類、ポリフラン類、ポリセノフェン類、ポリ硫化 p-フェニレン類、これらの混合物、これらと他の重合体とのブレンド、及びこれらの単量体の共重合体がある。導電性有機重合体はドーピングにより導電性となる共役系である。ドーピング反応は、酸化、還元、プロトン化等が関連する。

【0003】

さらに近年、これらの導電性有機高分子を用いて、有機エレクトロルミネッセンス（有機 EL、OLED）の発光素子や、電界効果型トランジスタ（有機 FET、有機 TFT）のアクティブ素子を実現することが考えられている。現行のアモルファスシリコンやポリシリコン TFT の絶縁層や半導体層を作製するプラズマ化学気相成長（CVD）装置や、電極形成に使用するスパッタ装置は高額である。また、CVD 法は 230～350℃と成膜温度が高く、また、クリーニング

等の保守を頻繁に行う必要があり、スループットが低い。一方、有機FET等を作製する塗布装置、インクジェット装置等はCVD装置やスパッタ装置と比較して安価であり、成膜温度が低く、メンテナンスが簡単である。従って、液晶表示装置や有機EL等の表示装置に有機FETを適用した場合は、大幅な低コスト化が期待できる。

【0004】

一般的な有機ELは、ガラス等の透明基板、透明電極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、及び金属電極の構成からなり、ホール輸送層、発光層、電子輸送層は、1層でホール輸送と発光層を兼ねたり、電子輸送と発光層を兼ねることが可能である。具体的には、特開平7-126616号公報、特開平8-18125号公報、特開平10-92576号公報等がある。しかし、未だ寿命等の問題があり、改良研究が行われている。

【0005】

一般的な有機TFTは、ガラス等の透明基板、ゲート基板、ゲート絶縁膜、ソース電極、ドレイン電極、及び有機半導体膜の構成からなる。ゲート電圧を変化させることで、ゲート絶縁層と有機半導体膜の界面の電荷量を過剰、或いは不足にし、ソース電極と有機半導体膜とドレイン電極間を流れるドレイン電流値を変化させ、スイッチングを行う。

【0006】

特開昭63-076378号公報には、前記有機半導体膜にポリチオフェンやポリチオフェン誘導体を用いて有機TFTを作製することが開示されている。また、Yen-Yi Lin, David J. Gundlach, Shelby F. Nelson, and Thomas N. Jackson, IEEE Transaction on Electron Device, Vol. 44, No. 8p. 1325 (1997) では、ペンタセンを用いて有機TFTを作製することが開示されている。

【0007】

上記ペンタセンを用いた場合、蒸着法を用いなければならず、特性を向上するのに高結晶化等の課題がある。また、加工性を向上する為にペンタセン誘導体を用いて、可溶性にしたものも検討されているが、十分な特性は得られていない。

【0008】

また、ポリチオフェンやポリチオフェン誘導体、チオフェンオリゴマーを用いた有機半導体は、電解重合法や溶液塗布法等で、容易に薄膜状に出来るなど成形性に優れることから、応用開発が進められているが、未だ十分な特性は得られていない。

【0009】

一方、近年デンドリマーやハイパーブランチポリマーといった超分岐高分子材料が注目されている。デンドリマーやハイパーブランチポリマーは非晶質であり、有機溶媒に可溶であり、機能性基を導入可能な末端が多く存在する等の特徴がある。そこで、L. L. Millerら；J, Am, Chem. Soc. 1997, 119, 1005には4級ピリジニウム塩を結合した1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸ジイミド残基を分岐末端に有するポリアミドデンドリマーが、等方的な電子伝導性（「輸送性」ともいう）を有し、この導電性は該分岐末端構造の空間的な重なり合いによる π 電子相互作用によることが示されている。また、特開2000-336171号公報には、分岐末端にホール（正孔）伝導性構造を有し、カルボニル基とベンゼン環を含む π 電子共役系を含まないデンドロンを用いたデンドリマーとそれを用いた光電変換デバイスについて開示されている。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】

ところが、上記に記載の有機半導体は、共役性高分子等の半導体性或いは導電性高分子を用いた機能素子について、高い電荷伝導性は分子鎖の配向方向にあり、分子の構造にも影響を受ける。さらに、共役性高分子等の半導体性或いは導電性高分子は、普通、剛直で不溶不融性のものが多く溶媒に溶けない。そこで、側鎖を導入したポリマー誘導体やオリゴマーが用いられている。具体的には、特開平4-133351号公報、特開昭63-076378号公報、特開平5-110069号公報等がある。しかし、側鎖を導入することにより、ガラス転移点が発現し、ミクロブラウン運動によるサーモクロミズムが生じ、温度による特性の変化がある。また、オリゴマーを用いることにより、信頼性の問題等が生じる。また、十分な移動度が得られておらず、重合度を上げるか特開平7-20659

9号公報等にあるように配向膜を用いて導電性有機化合物の配向性を高める必要性等の問題がある。

【0011】

また、共役系高分子を用いる場合、酸素や水分の影響を受け易く、劣化し易い。従って、従来の有機FET素子は、安定性に乏しく、電気特性が劣り、且つ、寿命が短いという課題がある。

【0012】

本発明は、このような従来技術の課題を解決すべくなされたものであり、等方性で極めて高いキャリア伝導性を有する有機半導体材料となる新規 dendritic 高分子及びそれを用いた電子デバイスを提供することを課題とする。

【0013】

【課題を解決するための手段】

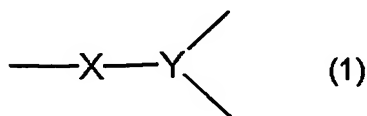
前記課題を解決するために研究を重ねた結果、少なくとも1つのチエニレン構造を繰り返し単位として含む dendritic 高分子とすると、等方性で極めて高いキャリア伝導性を有する有機半導体材料となることを知見し、本発明を完成させた。

【0014】

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、置換基を有してもよい2価の有機基である線状部Xと、置換基を有してもよい3価の有機基である分岐部Yとからなる下記一般式(1)の繰り返し構造単位を有し、前記線状部Xは少なくとも1つのチエニレン構造を含み且つ前記分岐部と少なくとも部分的に共役していることを特徴とする dendritic 高分子にある。

【0015】

【化4】



【0016】

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記分岐部Yが、分岐中心とし

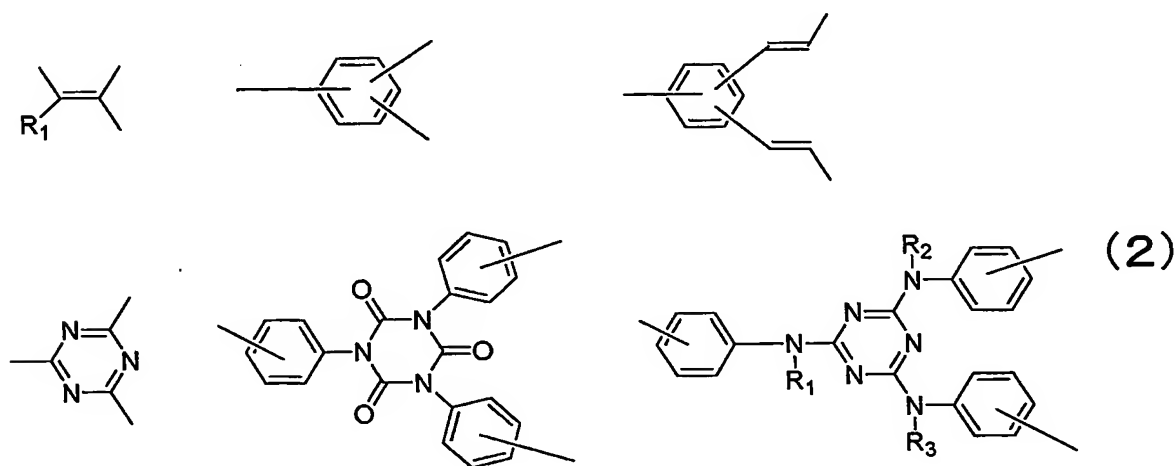
て、鎖式炭化水素（脂肪族炭化水素）、環式炭化水素（脂環式化合物及び芳香族化合物）、及び複素環式化合物（芳香族性を持つもの及び芳香族を持たないもの）から選択される化合物を含むことを特徴とするデンドリック高分子にある。

【0017】

本発明の第3の態様は、第2の態様において、前記分岐部Yが、下記式(2)から選択されることを特徴とするデンドリック高分子にある。

【0018】

【化5】



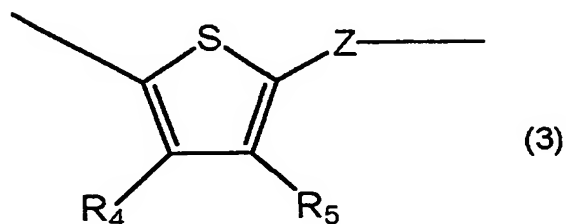
R₁, R₂, R₃ = 水素原子, アルキル基

【0019】

本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記線状部Xが、下記一般式(3)で表され且つ前記分岐部Yと少なくとも部分的に共役していることを特徴とするデンドリック高分子にある。

【0020】

【化6】



【0021】

(式中Zは、チエニレンと少なくとも部分的に共役した、置換基を有してもよい

2 価の有機基又は単結合であり、 R_4 、 R_5 は、水素、アルキル基及びアルコキシ基から選択される)

【0022】

本発明の第 5 の態様は、第 4 の態様において、前記置換基 Z は、置換または非置換の鎖式炭化水素（脂肪族炭化水素）、環式炭化水素（脂環式化合物及び芳香族化合物）、及び複素環式化合物（芳香族性を持つもの及び芳香族を持たないもの）から選択される 1 種または複数種で構成されることを特徴とするデンドリック高分子にある。

【0023】

本発明の第 6 の態様は、第 5 の態様において、前記置換基 Z は、置換または非置換の不飽和脂肪族炭化水素、及び環式若しくは複素環式の芳香族化合物から選択される 1 種または複数種で構成されることを特徴とするデンドリック高分子にある。

【0024】

本発明の第 7 の態様は、第 6 の態様において、前記置換基 Z は、不飽和脂肪族炭化水素、及び環式若しくは複素環式の芳香族化合物から選択される 1 種で構成されることを特徴とするデンドリック高分子にある。

【0025】

本発明の第 8 の態様は、第 1～7 の何れかの態様のデンドリック高分子を用いたことを特徴とする電子デバイス素子にある。

【0026】

本発明の第 9 の態様は、第 8 の態様において、電荷輸送デバイス素子であることを特徴とする電子デバイス素子にある。

【0027】

本発明の第 10 の態様は、第 8 の態様において、スイッチングトランジスタ素子であることを特徴とする電子デバイス素子にある。

【0028】

本発明の第 11 の態様は、第 8 の態様において、発光デバイス素子であることを特徴とする電子デバイス素子にある。

【0029】

本発明の第12の態様は、第8の態様において、光電変換デバイス素子であることを特徴とする電子デバイス素子にある。

【0030】

以下、本発明について詳細に説明する。

【0031】

本発明において、デンドリック高分子とは、一般的に定義されるデンドリマー及びハイパーブランチポリマーを包含する概念であり、上述した一般式(1)の繰り返し構造単位、すなわちデンドリック構造単位を少なくとも2段以上繰り返した構造を有するものを全て包含する。

【0032】

デンドリマー及びハイパーブランチポリマーは、一般的には下記式に示すように分類され、分岐が規則的であるものをデンドリマー、分岐が規則的でないものをハイパーブランチポリマーといい、1つの開始点から樹木状に分岐した構造か、複数の開始点をコアとなる多官能高分子に結合して放射状に分岐した構造かは問わない。勿論、これとは異なる定義もあるが、何れにしても、本発明のデンドリック高分子は、分岐が規則的なもの、分岐が規則的でないものも包含し、また、それぞれについて樹木状分岐構造のもの、放射状分岐構造のものを包含する。

【0033】

また、一般的な定義では、完全にデンドリック構造単位が繰り返された場合を世代というが、基本的な構造が同一であるが類似するデンドリック構造単位を2段以上連結した構造も本発明のデンドリック高分子に含むものとする。

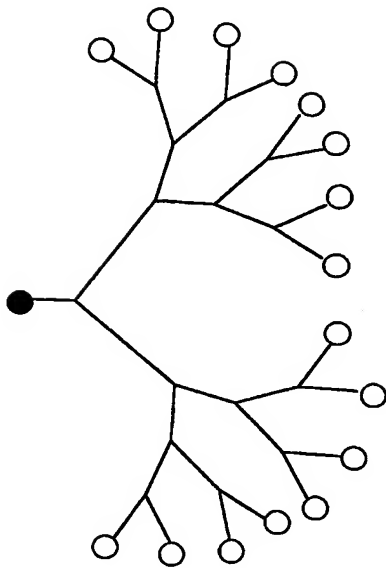
【0034】

なお、デンドリック高分子、デンドリマー、ハイパーブランチポリマーなどの概念は、柿本雅明, 化学, 50巻, 608頁(1995)、高分子, Vol. 47, P. 804(1998)等に記載されており、これらを参照することができるが、これらに記載されたものに限定されるものではない。

【0035】

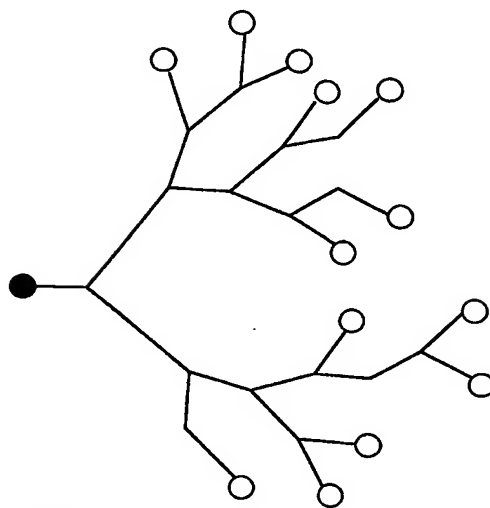
【化7】

デンドリマー



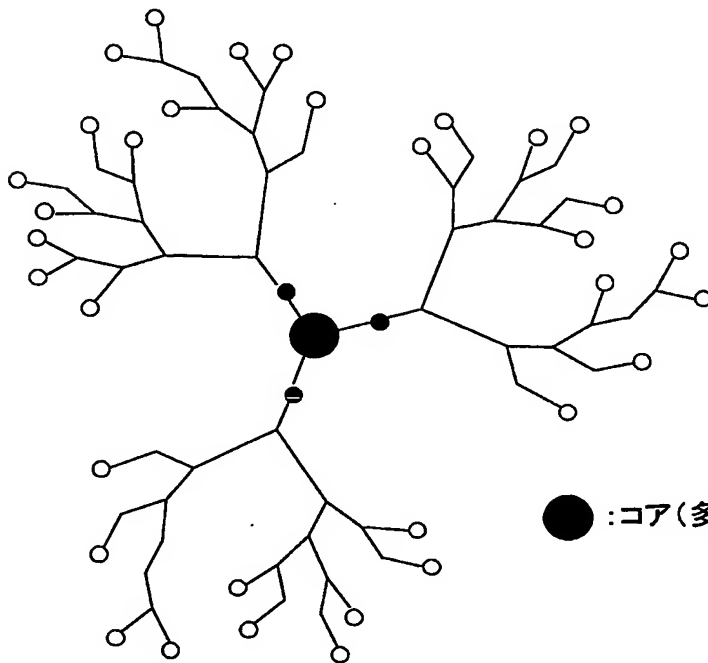
【0036】

ハイパーブランチポリマー



●: 開始点
○: 末端

【化8】



【0037】

●: コア(多官能性分子)

本発明のデンドリック高分子において、デンドリック構造単位は、線状部Xと分岐部Yとからなり、これを2段繰り返した構造とは、分岐部Yの結合手のそれぞれに、同一のデンドリック構造単位が結合した構造をいい、これを第1世代デ

ンドロンという。また、第1世代デンドロンの分岐部Yの結合手に順次同一のデンドリック構造単位が結合したものを第2世代、・・・第n世代デンドロンといい、このもの自体、又は、この末端や開始点に所望の置換基を結合させたものを樹木状分岐構造のデンドリマー又はハイパーブランチポリマーという。また、これをサブユニットとし、同一又は非同一の複数のサブユニットを複数個の核（コア）に結合させたものを放射状分岐構造のデンドリマー又はハイパーブランチポリマーという。

【0038】

本発明のデンドリック高分子は、線状部Xが少なくとも1つのチエニレン構造を含み且つ分岐部Yと少なくとも部分的に共役している構造を有し、好適には上記一般式（3）で表される線状部Xを具備するので、等方性で極めて高いキャリア伝導性を有する有機半導体材料となる。

【0039】

ここで、「少なくとも部分的に共役する」とは、完全共役系だけではなく、 π 電子系が全て非局在化していない共役系も含むことを意味し、例えばベンゼン核のメタ配位が含まれる共役系の場合も含まれることを意味する。

【0040】

なお、本発明で用いられるデンドリック高分子は、分子表面にホール伝導性や電子伝導性、又はイオン伝導性を持つものでも構わない。

【0041】

本発明のデンドリック高分子において、線状部Xは少なくとも1つのチエニレン構造を含み且つ前記分岐部Yと少なくとも部分的に共役していれば、その構造は特に制限されないが、本発明では高いキャリア伝導性を達成することを目的としているため、好ましくは上記一般式（3）で表される構造となる。

【0042】

上記一般式中Zは、チエニレンと少なくとも部分的に共役した、置換基を有しても良い2個の有機基または単結合であり、例えば、置換または非置換の鎖式炭化水素（脂肪族炭化水素）、環式炭化水素（脂環式化合物及び芳香族化合物）および複素環式化合物（芳香族性を持つもの及び芳香族を持たないもの）から選択

される一種または複数種から構成され、さらにこれらの各構成要素は互いに少なくとも部分的に共役するような構造である。また、 R_4 、 R_5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、互いに異なってもかまわない。

【0043】

なお置換基 Z は、好ましくは、置換または非置換の不飽和脂肪族炭化水素、及び環式若しくは複素環式の芳香族化合物から選択される1種または複数種で構成され、さらに好ましくは、不飽和脂肪族炭化水素、及び環式若しくは複素環式の芳香族化合物から選択される1種で構成される。

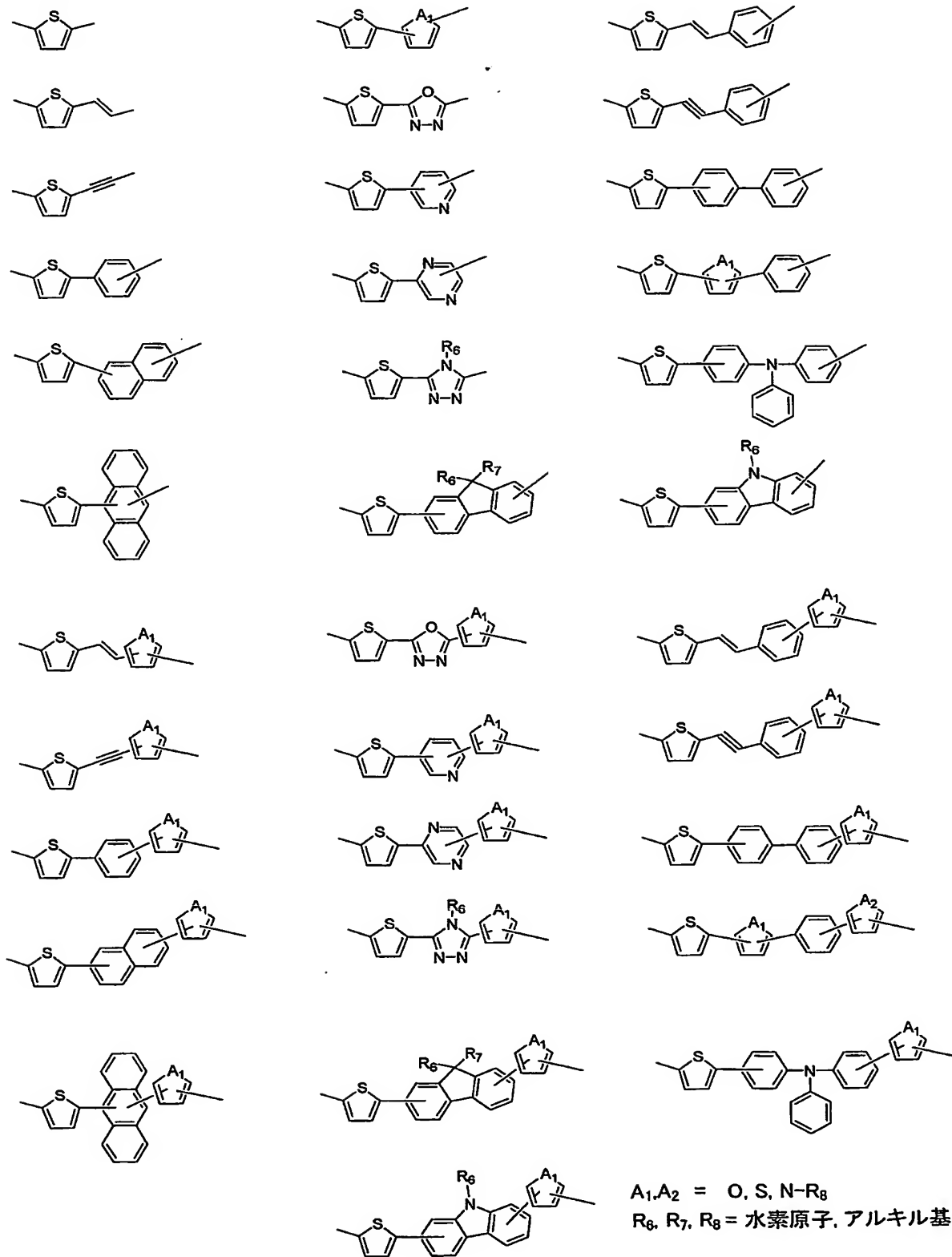
【0044】

線状部 X の好適な具体例としては下記式(4)で表される構造が挙げられるが、これらの構造に限定されるものではない。

【0045】

【化9】

(4)



【0046】

本発明のデンドリック高分子において、分岐部 Y は少なくとも線状部 X と少なくとも部分的に共役した 3 価の有機基であれば、その構造は特に制限されないが、好ましくは、分岐中心として、鎖式炭化水素（脂肪族炭化水素）、環式炭化水素（脂環式化合物及び芳香族化合物）、及び複素環式化合物（芳香族性を持つもの及び芳香族を持たないもの）から選択される化合物を含む。

【0047】

また、分岐部 Y 全体としては、例えば置換または非置換の、鎖式炭化水素、環式炭化水素、及び複素環式化合物から選択される 1 種または複数種で構成される 3 価の有機基で、各構成成分は互いに少なくとも部分的に共役するような構造である。

【0048】

分岐部 Y の好適な例としては上記式 (2) で表される構造が挙げられるが、これらの構造に限定されるものではない。

【0049】

本発明のデンドリック高分子は、コアとなる中心構造を有する場合がある。ここで、コアとは、任意数の樹木状分岐の開始点と結合し、該樹木状分岐の開始点以降の構造を除いた部分構造、即ち、該超分岐高分子の分子中心に位置し、任意の超分岐構造単位の繰り返し単位を含まない部分を意味する。

【0050】

コアとしては、具体的には、炭素数が 1～20 のアルキレン基、炭素数が 6～20 のアリーレン基、これらのアルキレン基とアリーレン基が結合した基を挙げることができる。ここで、アルキレン基は、O、NH、N(CH₃)、S、SO₂ 等のヘテロ原子が介在しても良く、非置換は勿論、水酸基、カルボキシル基、アシル基又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲンなどの基で置換されていてもよい。また、コアとしては、これら各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離した多価の基、及び多価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基や、ポルフィリンやポルフィリン錯体等も挙げることができる。なお、コアとして 2 価以上の例を挙げたが、コアはこれらの基に水素が結合した 1 価の基でもよい。

【0051】

本発明のデンドリック高分子は、末端構造として、デンドリック構造単位とは異なる構造を有してもよい。このような末端構造は、任意数の樹木状又は放射状分岐の終点と結合し、該樹木状又は放射状分岐の終点以降の構造を除いた部分構造、即ち、該超分岐高分子の分子表面に位置し、任意の超分岐単位の繰返し単位を含まない部分を意味する。本発明のデンドリック高分子の末端基については、その構造は特に制限されないが、高いキャリアー伝導性を達成するために、ホール伝導性や電子伝導性、又はイオン伝導性を持つ構造が好適に利用できる。末端構造としては、具体的には下記式（5）で表わされる構造が例示されるが、これらに限定されるものではない。また、これらの末端基とデンドリック構造単位との結合様式に制限はないが、炭素－炭素結合、炭素－窒素結合、アミド結合、エーテル結合、エステル結合、尿素結合等が例示される。

【0052】

おりであるが、デンドリック高分子の世代数として、中心構造が大きいものや長いものを含めると、一般的には1～10であるが、末端基の密集性と合成の容易性から2～8が好ましく、更に好ましくは2～7であり、最も好ましいのは2～5である。

【0054】

また、本発明のデンドリック高分子は、上述したように分岐数が多いことから端数が多く、その末端を利用して、キャリアー数を増加させることが可能である。

【0055】

さらに、キャリアーの通り道が多く、従来の共役系高分子や低分子の有機半導体材料のように分子を配向させたり、高結晶化させる必要もなく、キャリアー移動度を効果的に高めることができる。

【0056】

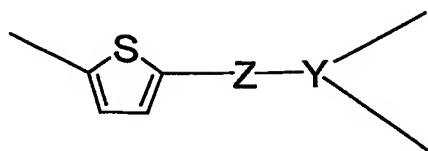
本発明のデンドリック高分子は、チエニレン構造を含有する単量体単位（モノマー）を用いて構築、合成することができる。ここでいう単量体単位とは、上記式（1）を部分構造として有する低分子化合物で、互いに反応するような置換基を導入した誘導体やその前駆体となる化合物群を示す。単量体単位からデンドリック高分子構造を構築する合成方法に制限はないが、開始点から順次枝を伸ばしていく「Divergent法」、末端から分岐ユニットをつなぎ合せて最後に開始点に結合させる「Convergent法」、さらにAB₂型の多官能モノマーの重縮合（ここでAとBは互いに反応する官能基）などの方法が挙げられる。欠陥がなく高純度のデンドリック高分子を効率的に合成するには、過剰の原料を必要とせず精製が容易な「Convergent法」による合成が好ましい。

【0057】

例えば、下記式（6）で表される繰り返し構造単位を有するデンドリック高分子は、下記式（7）で表される「Convergent法」による反応工程で製造することができる。

【0058】

【化 11】



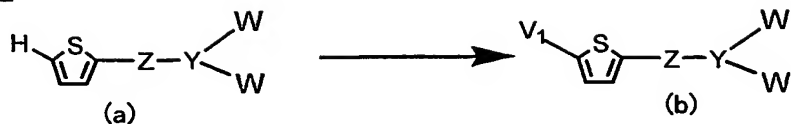
(6)

【0059】

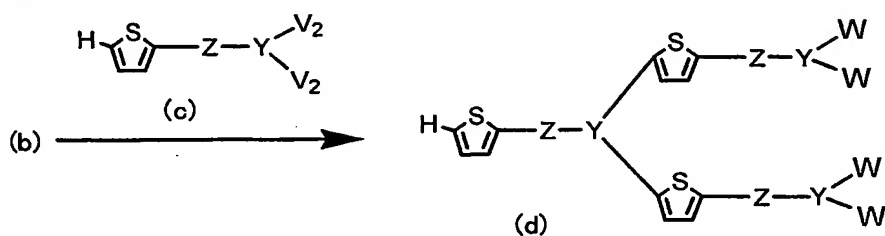
【化12】

(7)

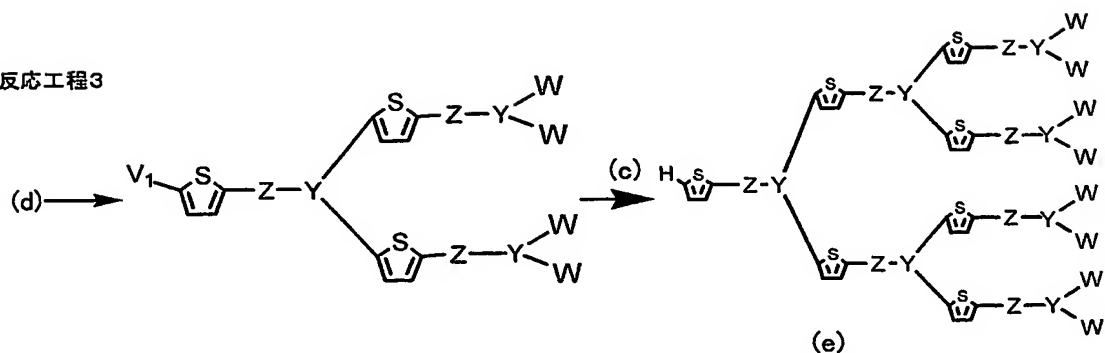
反応工程1



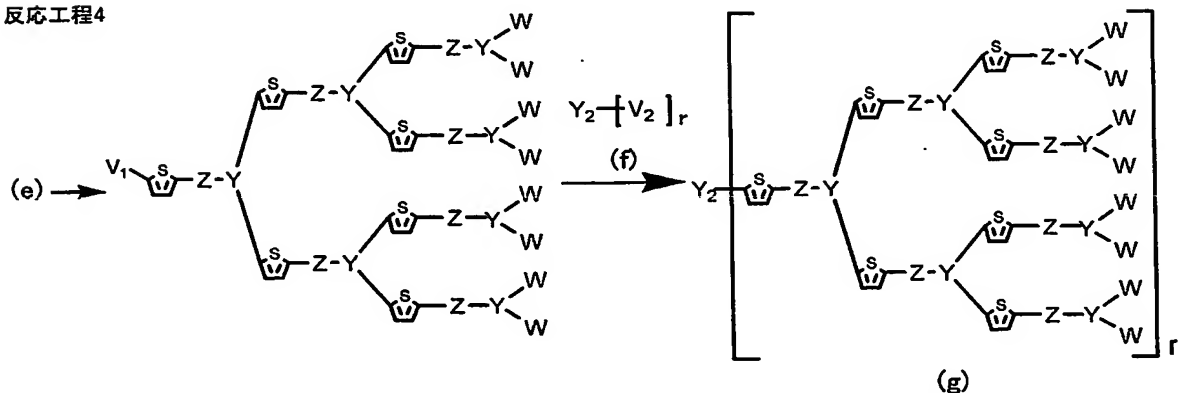
反応工程2



反応工程3



反応工程4



【0060】

上記式(7)の反応工程は、末端部分を構成する化合物(a)のチオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換して化合物(b)とする反応工程1と、線状部および分岐部を有すると共に分岐部に2つの活性基 V_2 を有する化合物(c)と、

前記化合物 (b) とを反応させて化合物 (d) を得る反応工程 2 と、この生成物 (d) のチオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換すると共にこれに化合物 (c) を反応させて次世代デンドロン (e) を得る反応工程 3 で構成される。さらに中心構造分子に結合される場合には、前記化合物 (e) のチオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換すると共にこれに中心構造となる化合物 (f) を反応させて化合物 (g) を得る反応工程 4 を行う。

【0061】

ここで、上記反応式 (7) において、 V_1 および V_2 は活性基、W は、置換基を有してもよい活性基を含まない 1 価の有機基を表す。なお、「活性基を含まない」とは、 V_1 と V_2 との反応に関与する基を含まないことを意味する。

【0062】

また、 Y_2 はコアとなる r 価の有機基 (r は 1 以上の整数) であり、化合物 (g) における r は中心構造からの分岐数を表す次数である。なお、 r が 2 以上の場合は放射状分岐構造のデンドリック高分子となる。 r が 1 の場合には、樹木状分岐構造のデンドリック高分子となるが、この場合でも Y_2 をコアとよぶものとする。

【0063】

この例において化合物 (d) は第 1 世代デンドリマー、化合物 (e) は第 2 世代デンドリマーと定義することができる。上記式 (7) の反応工程 1 ~ 3 には便宜上、第 2 世代デンドリマーまでの反応工程を記載したが、反応工程 3 を繰り返すことでさらに高世代のデンドリマーを製造することができる。

【0064】

さらに、得られたデンドリマーは、反応工程 4 により中心構造となる化合物に結合させることができる。なお、この例では第 2 世代デンドリマー (e) を中心構造となる化合物 (f) に結合させているが、あらゆる世代数のデンドリマーも、同様の反応工程により中心構造分子に結合させることができる。ただし、デンドリック構造単位の密集性と合成の容易性からデンドリマーの世代数は上述したように 2 ~ 8 が好ましく、さらに好ましくは 2 ~ 7 であり、最も好ましいのは 2 ~ 5 であり、また、中心構造からの分岐数は 1 ~ 6 が好ましく、さらに好ましく

は1～4である。

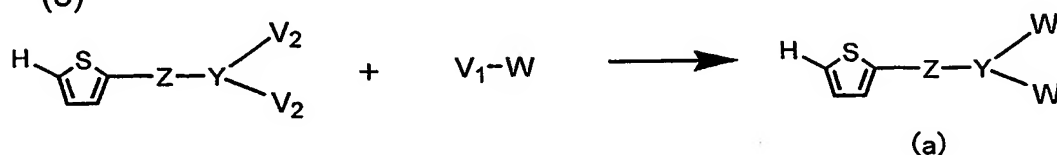
【0065】

また、反応工程1の原料である化合物(a)の合成法に特に制限はないが、下記反応式(8)に示される反応工程、すなわち、 V_1 と V_2 の反応により末端基となるWをYに結合させる反応工程で得ることができる。

【0066】

【化13】

(8)



【0067】

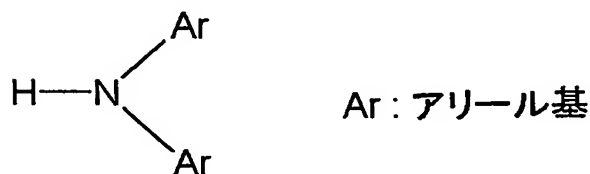
なお、上記式(7)及び(8)では、得られるデンドリック高分子の末端部分が、YにWが2個結合した構造である例を示したが、Wが一つ結合した構造、又は、Wがない構造でもよい。さらにYが他の有機基でもよく、この場合は反応工程3が第1世代の合成となる。

【0068】

また、末端部にホール伝導材料であるトリアリールアミン骨格を構築する場合、Yをベンゼン核のような芳香族炭化水素とし、この骨格に直接、窒素原子を結合させて構築することもできる。すなわち、前記式(8)において V_2 がハロゲンで、 $V_1\text{---}W$ が下記式で表わされる2級アリールアミン化合物との縮合反応を利用することで合成できる。

【0069】

【化14】



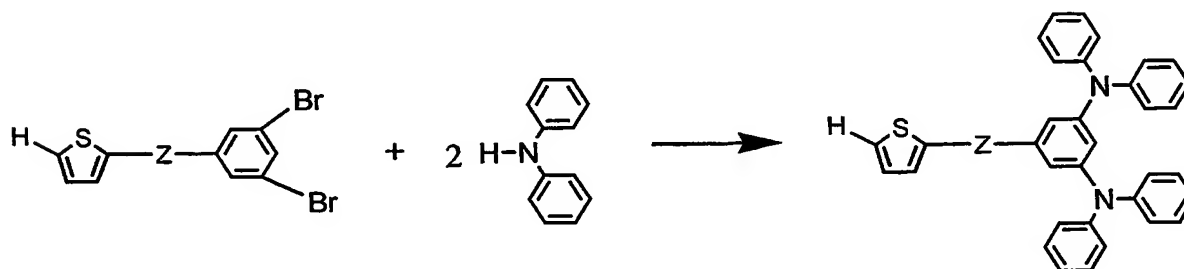
【0070】

この反応としては、銅と塩基触媒を用いるUllmann縮合(Chem. Lett., 1145, (198

9)、Synth. Commu383, (1987)等、参照) や、パラジウム触媒とトリートーブチルホスフィン配位子の組合せ及び塩基触媒を用いる東ソー法(特開平10-310561号公報)が利用でき、温和な条件下で行なえ収率や選択性が高いことから、後者の方法が好適である。この反応の利用により、例えば下記式で表わされるような反応様式により、トリアリールアミン骨格が構築できる。

【0071】

【化15】



【0072】

以下反応等について、さらに詳述する。

【0073】

反応工程2または反応工程3において化合物(c)と反応させる、 V_1 と V_2 の反応には、Suzukiクロスカップリング等のクロスカップリング反応が好適に利用できる。その場合の活性基 V_1 および V_2 の組合せとしては、 V_1 が下記式に示されるグループ1から選択され且つ V_2 がグループ2から選択される基の組合せ、または、 V_1 がグループ3から選択され且つ V_2 がグループ4から選択される基の組合せを挙げることができる。

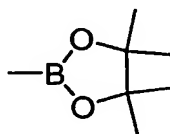
【0074】

【化16】

グループ1

—B(OH)₂

—B(OR)₂



R=メチル, エチル, イソプロピル, ブチル

【0075】

【化17】

グループ2

Cl, Br, I, OSO₂ (C_kF_{2k+1})

k = 1, 4

【0076】

【化18】

グループ3

Cl, Br, I

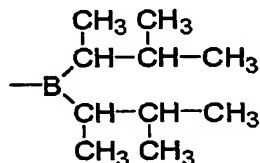
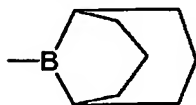
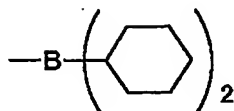
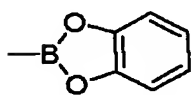
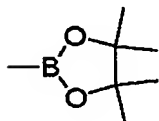
【0077】

【化19】

グループ4

—B(OH)₂—B(OR)₂

R = メチル, エチル, イソプロピル, ブチル



【0078】

なお、Suzukiクロスカップリング反応は官能基に対する制約が少なく、反応の選択性も高くホモカップリングなどの副反応が少ないことが知られており、特に芳香族化合物やビニル化合物誘導体のクロスカップリング反応に広く利用されている（鈴木ら、有機合成化学協会誌、46, 848, (1988)、鈴木ら、Chem. Rev., 95, 24

57(1995)、鈴木、J. Organomet. Chem., 576, 147(1999)参照)。反応収率や選択性の高さ、さらに汎用性の高さなどから、 V_1 が $B(OH)_2$ または $B(OR)_2$ で表わされるホウ酸エステル型の置換基で、 V_2 がBrまたはIである場合の組合せが好適に利用できる。

【0079】

以下に、上記Suzukiクロスカップリング反応を利用した場合のチオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換する反応及び、活性基 V_1 と V_2 の反応の条件について述べる。

【0080】

[チオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換する反応]

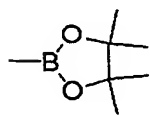
反応工程1および反応工程3において、チオフェン環の α 位水素を上記グループ1から選択される活性基 V_1 に変換する反応の反応条件について記述する。

【0081】

V_1 が $B(OR)_2$ 又は下記式で表わされるホウ酸エステルである場合には、例えば、 n -ブチルリチウムに代表されるアルキルリチウムやリチウムジイソプロピルアミド等を作用させチオフェン環の α 位水素を引き抜きカルボアニオンとした後、対応するアルコキシボラン、すなわちトリメトキシボラン、トリエトキシボラン、トリイソプロポキシボラン、トリブトキシボラン又は2-イソプロポキシ-4,4,5,5-テトラメチル-1,3,2-ジオキサボロランを求電子付加させる。

【0082】

【化20】



【0083】

溶媒としてはテトラヒドロフラン、 n -ヘキサン、ジエチルエーテル、トルエン等の有機溶媒が好適に利用できる。反応温度は $-100 \sim 30^\circ\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $-78 \sim 0^\circ\text{C}$ である。反応時間は、10分～3時間が好ましく、より好ましくは30分～2時間である。

【0084】

V₁がB(OH)₂である場合には、上記の方法で得られたホウ酸エステル類に水を添加して加水分解する。反応溶媒は特に限定されないが、製造上、上記の方法でホウ酸エステルを合成した反応混合物に、直接水を加えて加水分解することが簡便である。反応温度は0～50℃が好ましく、反応時間は1時間～3時間が好ましい。

【0085】

次に、反応工程1および反応工程3において、チオフェン環のα位水素を上記グループ3から選択される活性基V₁に変換する反応の反応条件について記述する。

【0086】

V₁がCl、BrまたはIのいずれの場合においても、対応するハロゲン化試薬を作用させ、チオフェン環のα位水素をハロゲン置換する。ハロゲン化試薬としては、例えば、N-クロロスクシンイミド、N-ブロモスクシンイミドやN-ヨードスクシンイミド等が挙げられる。反応溶媒としてはテトラヒドロフラン、n-ヘキサン、ジエチルエーテル、ベンゼン、四塩化炭素、二硫化炭素、ジメチルホルムアミド、酢酸等の有機溶媒が好適に利用できる。反応温度は、-20～80℃が好ましく、反応時間は1時間～24時間が好ましい。

【0087】

[活性基V₁とV₂との反応]

反応工程2および3において、Suzukiクロスカップリング反応により、V₁とV₂を反応させる反応条件について記述する。

【0088】

Suzukiクロスカップリング反応においては、反応に用いる触媒としては、種々のパラジウム触媒と塩基触媒の組合せが利用できる。

【0089】

パラジウム触媒としては、テトラキス(トリフェニルホスフィン)パラジウム、酢酸パラジウム、塩化パラジウム、パラジウム黒、ビス(トリフェニルホスフィン)パラジウムジクロリド、ビス(トリ-*o*-トシルホスフィン)パラジウム

ジクロリド、ビス (ジベンジリデンアセトン) パラジウム、ビス (トリシクロヘキシルホスフィン) パラジウムジクロリド、ビス (トリフェニルホスフィン) パラジウムジアセタート、[1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン] パラジウムジクロリド、[1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン] パラジウムジクロリド等が挙げられる。また、これらのパラジウム触媒に配位子となる化合物を併用することが有効な場合もあり、配位子となる化合物としては、トリフェニルホスフィン、1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン、1, 2-ビス (ジフェニルホスフィノ) エタン、1, 3-ビス (ジフェニルホスフィノ) プロパン、1, 4-ビス (ジフェニルホスフィノ) ブタン、ジフェニルホスフィノベンゼン-3-スルホン酸ナトリウム塩、トリシクロヘキシルホスフィン、トリ (2-フリル) ホスフィン、トリス (2, 6-ジメトキシフェニル) ホスフィン、トリス (4-メトキシフェニル) ホスフィン、トリス (4-メチルフェニル) ホスフィン、トリス (3-メチルフェニル) ホスフィン、トリス (2-メチルフェニル) ホスフィン等が挙げられる。またパラジウム触媒の代わりにニッケル触媒の [1, 1'-ビス (ジフェニルホスフィノ) フェロセン] ニッケルジクロリドを使用することもできる。

【0090】

塩基触媒としては、炭酸ナトリウム、ナトリウムエトキシド等のナトリウムアルコキシド類、t-ブトキシカリウム、水酸化バリウム、トリエチルアミン、リン酸カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム等が挙げられる。

【0091】

また、Suzukiクロスカップリング反応の場合、溶媒としては種々の有機溶媒とその混合溶媒、それらの有機溶媒と水との混合溶媒が一般的に用いられ、有機溶媒としてはジメチルホルムアミド、エタノール、メタノール、ジメチルスルホキシド、ジオキサン、ベンゼン、トルエン、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、ジメチルアセトアミド、キシレン等が好適に利用できる。なお反応温度は、25～150℃が好ましく、より好ましくは25～80℃であり、反応時間は、30分～24時間が好ましく、より好ましくは1時間～12時間である。

【0092】

なお、反応工程4や反応式(8)においても、チオフェン環の α 位水素を活性基 V_1 に変換する反応や V_1 と V_2 の反応は、上述の反応工程1～3と同様である。

【0093】

上記した工程毎に精製処理を行なうことで、欠陥の少ない高純度のデンドリック高分子が合成できる。精製方法は特に限定されないが、再結晶、晶析、昇華精製、カラム精製等が例示される。

【0094】

上記記載の製造法によれば、末端部分を構成する化合物(a)およびデンドリック構造の単量体単位となる化合物(c)および中心構造となる化合物(f)を選択することで、種々のデンドリック高分子が製造できる。さらに、反応工程毎に精製処理を行なうことが容易な「Convergent法」を利用しているため、欠陥の少ない高純度のデンドリック高分子であるデンドリマーも製造可能である。

【0095】

本発明のデンドリック高分子はキャリアー伝導性を有するため、様々な分野への応用が期待できる。ここで、本発明のデンドリック高分子は、その構造により、または、ドーピング等によって、ホール輸送性(p型)及び電子輸送性(n型)、さらには、各種機能を有する電子材料とすることができる。したがって、例えば、有機トランジスタ素子、有機FET素子、有機TFET素子等のスイッチング素子、太陽電池、光電変換素子、コンデンサ、発光素子、エレクトロクロミック素子、ポリマー二次電池等に用いることができる。以下に各用途に適した素子構造の詳細について述べる。

【0096】

有機トランジスタ素子においては、ホール輸送性及び／又は電子輸送性のある有機層を半導体層とし、上記半導体層とゲート電極である導電層の界面に絶縁層を挿入し形成される。この形成体に、ソース電極とドレイン電極を形成することにより実現できる。上記有機層は、本発明のデンドリック高分子によって形成される。

【0097】

発光素子において、平行平板電極に挟まれて本発明の材料を含む有機層が配置された構成をなす。多くの場合は、ITO等の透明電極、ホール注入層、ホール輸送層、発光層、電子輸送層、及び金属電極から構成される。また、キャリア輸送機能と発光機能を構造的に兼ね備えても構わない。上記有機層は、本発明のデンドリック高分子によって形成される。

【0098】

光電変換素子あるいは太陽電池においては、一般的に有機層が平行平板電極で挟まれて配置されるが、楕形電極上に形成されてもよく、これに限定されるものではない。電極材料は特に限定されないが、平行平板電極である場合、少なくとも一方の電極はITO電極、フッ素をドーピングさせた酸化錫等の透明電極であることが好ましい。また、上記有機層はp型半導体性またはホール輸送性デンドリック高分子と、n型半導体性または電子輸送性デンドリック高分子から形成される。また、上記2層のどちらか一方のデンドリック高分子に光増感色素基を導入したり、上記2層の間にHOMO（最高被占荷電子帯）準位がホール輸送性超分岐高分子のHOMOよりも低く、LUMO（最低非占荷電子帯）準位が電子輸送性超分岐高分子のLUMOよりも高い光増感色素分子構造を導入した高分子や超分岐高分子を導入すると更に向上し、太陽電池などとして用いる場合、高効率な発電を行うことができる。

【0099】

さらには上記ホール輸送性層と、電子輸送性層との間に、ホール輸送層が光励起される場合や、電子輸送層が光励起される場合によって、その条件に合うイオン伝導性高分子、またはデンドリック高分子を導入することにより、電気化学光電変換素子を形成することができる。また、必要に応じて各層の何れかに光増感色素基を導入しても構わない。

【0100】

コンデンサに対しても、ホール輸送層及び電子輸送層の一方を導電層とし、他方を半導体層とし、上記導電層と半導体層の界面に絶縁層を挿入し形成される。さらに、ホール輸送層及び電子輸送層を導電層とし、導電層同士の界面にイオン伝導性層を挿入したり、ホール輸送層をp型半導体層とし、電子輸送層をn型半

導体層とし、これらの連続層を形成しても構わない。上記半導体層は本発明のデンドリック高分子によって形成される。

【0101】

エレクトロクロミック素子については、ホール輸送層を p 型ドーピング可能な高分子層とし、酸化還元反応で変色し、電子輸送性層を n 型ドーピング可能な高分子層とし、酸化還元反応で変色し、その層間に支持電解質塩を含んだ層から形成される。また、この素子構造はポリマー二次電池としても用いることができ、高容量、低内部抵抗の二次電池を提供できる。

【0102】

以上のように本発明の材料によれば、極めて高いキャリアー伝導性を持ち、簡便なプロセスでキャリアー伝導を必要とするデバイスを実現することができる。

【0103】

【発明の実施の形態】

本発明のデンドリック高分子及びそれを用いた機能素子を以下に示す実施例に基づいて説明する。ただし、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。なお、測定に用いた装置等は以下の通りである。

【0104】

$^1\text{H-NMR}$: JEOL 製 JNM-AL400 型 FT-NMR (400 MHz)、溶媒: CDCl_3 又は DMSO-d_6 、室温測定、ケミカルシフトの基準 (0 ppm) はテトラメチルシラン (TMS) とした。

【0105】

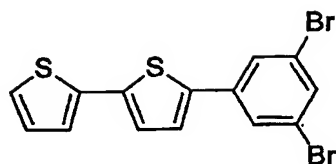
[合成実施例 1] 第 3 世代デンドリック高分子の合成

【0106】

(合成実施例 1-1) デンドリック構造の単量体単位の化合物 (c) となる、下記式で示される 5-(3, 5-ジブロモフェニル)-2, 2'-ビチオフェンの合成

【0107】

【化21】

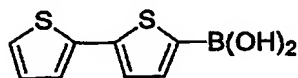


【0108】

窒素雰囲気下、2, 2'-ビチオフエン(4.6 g, 1.0当量)を脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイス-メタノール浴中で冷却した。冷却後、1.6 M-n-ブチルリチウム/ヘキサン溶液(18 ml, 1.05当量)を滴下し、そのまま1時間反応させた。続いてトリメトキシボラン(3.4 g, 1.2当量)を滴下し、そのまま1時間反応させた。反応終了後、水を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、静置してから有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン/ジエチルエーテル(1/2容量比)混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン/n-ヘキサンで再結晶し、下記式で表される中間体化合物2, 2'-ビチオフエン-5-ボロン酸4.3 g (淡青白色固体)を収率73%で得た。

【0109】

【化22】



【0110】

その構造は¹H-NMRスペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

【0111】

¹H NMR (DMSO-d₆) δ 8.30 (s, BOH, 2H), δ 7.60 (d, J = 3.6Hz, チオフエン環, 1H), δ 7.51 (dd, J = 5.2Hz, J = 1.2 Hz, チオフエン環, 1H), δ 7.34-7.

32 (m, チオフェン環, 2H), δ 7.10 (dd, $J = 5.2\text{Hz}$, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H).

【0112】

次に、窒素雰囲気下、得られた中間体化合物 2, 2'-ビチオフェン-5-ボロン酸(4.0 g, 1.0 当量)及び 1, 3, 5-トリプロモベンゼン(9.0 g, 1.5 当量)をテトラヒドロフランに溶解した。この溶液に酢酸パラジウム(0.1 g, 0.02 当量)、トリフェニルホスフィン(0.30 g, 0.06 当量)を加え、さらに水(34 ml)に溶解した炭酸ナトリウム(4.4 g, 2.2 当量)を添加し 80℃の油浴中で 6 時間加熱撹拌しながら反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水(30 ml)を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー(充填剤: Merck 製 Silicagel 60, 溶離液: 塩化メチレン/n-ヘキサン)により単離精製し、目的物 4.6 g (淡黄色固体)を収率 61%で得た。その構造は ^1H -NMR スペクトルにて、確認した。測定データを以下に示す。

【0113】

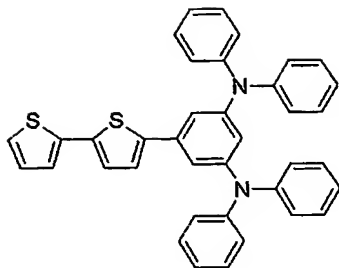
^1H NMR (CDCl_3) δ 7.65 (d, $J = 1.6\text{Hz}$, ベンゼン環, 2H), δ 7.55 (t, $J = 1.6\text{Hz}$, ベンゼン環, 1H), δ 7.26-7.25 (チオフェン環, 1H), δ 7.23 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.22 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.15 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), δ 7.05 (dd, $J = 5.2\text{Hz}$, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフェン環, 1H).

【0114】

(合成実施例 1-2) デンドリック構造の末端部分を構成する化合物 (a) となる、下記式で示される 5-[2, 2']ビチオフェニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成

【0115】

【化23】



【0116】

〈触媒の調製〉

酢酸パラジウム（10 mg, 0.01当量）にキシレン（4.5 ml）を加え、窒素雰囲気下、トリートブチルホスフィン（36 mg, 0.04当量）を添加後、80℃で30分間加熱して、触媒溶液を得た。

【0117】

〈5-[2, 2']ビチオフェニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成〉

【0118】

合成実施例1-1で得られた5-(3, 5-ジプロモフェニル)-2, 2'-ビチオフェン（1.80 g, 1.0当量）、ジフェニルアミン（1.60 g, 2.1当量）およびt-ブトキシカリウム（1.21 g, 2.4当量）にキシレン（4.5 ml）を加え、窒素雰囲気下、80℃で先に調製した触媒溶液を滴下した。滴下終了後、120℃に温度を上げ、そのまま18時間反応させた。反応後、室温まで冷却して水（10 ml）を添加した。有機層を分離し、水層は塩化メチレンで抽出して、先の有機層と合わせた。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製 Silicagel 60, 溶離液：塩化メチレン/n-ヘキサン）により単離精製し、目的物2.20 g（淡黄色固体）を収率85%で得た。その構造は¹H-NMRスペクトルにて確認した。測定データを以下に示す。

【0119】

¹H NMR (CDCl₃) δ 7.22 (t, J = 7.8 Hz, ベンゼン環, 8H), δ 7.16 (dd, J =

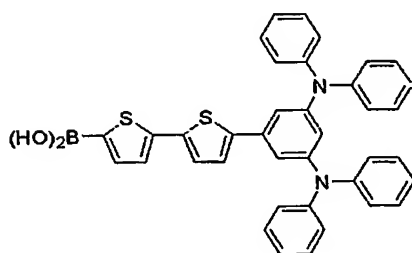
1.2Hz, $J = 5.2\text{Hz}$, チオフェン環, 1H), $\delta 7.11\text{--}7.09$ (m, チオフェン環, 1H および ベンゼン環, 8H), $\delta 7.02\text{--}6.96$ (m, ベンゼン環, 4H および チオフェン環, 3H), $\delta 6.90$ (d, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 2H), $\delta 6.73$ (t, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 1H).

【0120】

(合成実施例 1-3) デンドリック構造の末端部分を構成する化合物 (a) のチオフェン環の α 水素を活性基 B (OH)₂ に変換して化合物 (b) とする、下記式で示される 5-(5'-ボロン酸-[2, 2']ビチオフェニル-5-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミンの合成

【0121】

【化 2 4】



【0122】

窒素雰囲気下、合成実施例 1-2 で得られた 5-[2, 2']ビチオフェニル-5-イル-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン (2.0 g, 1.0 当量) を脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイス/メタノール浴中で冷却した。冷却後、10 wt % リチウムジイソプロピルアミド / n-ヘキサン懸濁液 (4.5 g, 1.2 当量, Aldrich 社製) を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。続いてトリメトキシボラン (0.5 g, 1.4 当量) を滴下し、そのまま 1 時間反応させた。反応終了後、水を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、静置してから有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン/ジエチルエーテル (1/2 容量比) 混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して

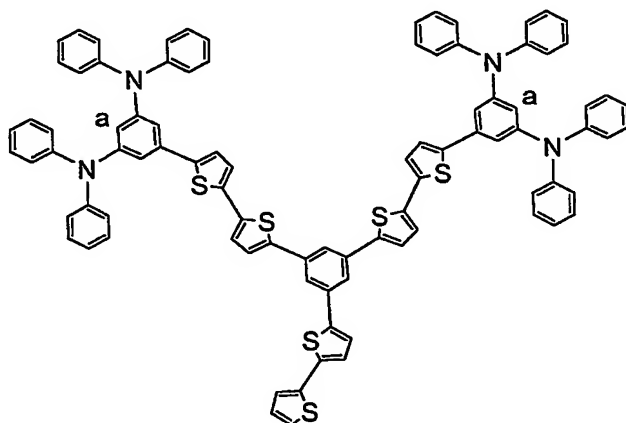
粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン／*n*-ヘキサンで再結晶し、目的物 1.5 g (淡黄色固体) を収率 70% で得た。その構造は ^1H -NMR スペクトル (測定溶媒: DMSO- d_6) にて、8.3 ppm 付近にボロン酸の OH プロトンが観測されたこと、およびベンゼン環由来のプロトンとチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

【0123】

(合成実施例 1-4) 前記化合物 (b) と (c) の Suzuki クロスカップリング反応による、下記式で示される第 1 世代 dendリック高分子の合成

【0124】

【化 25】



(構造式中の a は、 ^1H NMR スペクトルで積分値の基準としたプロトン Ha の置換位置を示す。)

【0125】

合成実施例 1-3 で得られた 5-(5'-ボロン酸-[2, 2']ピチオフェニル-5-イル)-N, N, N', N'-テトラフェニル-1, 3-フェニレンジアミン (1.30 g, 2.1 当量)、合成実施例 1-1 で得られた 5-(3, 5-ジプロモフェニル)-2, 2'-ピチオフェン (0.40 g, 1.0 当量)、パラジウム酢酸 (13 mg, 0.06 当量)、トリフェニルホスフィン (46 mg, 0.18 当量) および炭酸ナトリウム (0.22 g, 2.1 当量) に、窒素雰囲気下、THF (10 ml) と水 (2 ml) を加え、還流下で 8 時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水 (20 ml) を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナト

リウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー（充填剤：Merck製 Silicagel 60， 溶離液：塩化メチレン／*n*-ヘキサン）により単離精製し、目的物 0.84 g（淡黄色固体）を収率 60% で得た。その構造は ^1H -NMR スペクトル（測定溶媒： CDCl_3 ）にて、6.74 ppm に観測される窒素原子が 2 つ隣接したベンゼン環プロトン H_a を基準（2 H 分。[化 2 5] 参照。以下、その他の世代についても H_a は窒素原子が 2 つ隣接したベンゼン核プロトンを示す）とし、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフエン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。測定データを以下に示す。

【0 1 2 6】

^1H NMR (CDCl_3) δ 7.66 (d, $J = 1.2\text{Hz}$, ベンゼン環, 2H), δ 7.65 (t, $J = 1.2\text{Hz}$, ベンゼン環, 1H), δ 7.32 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフエン環, 1H), δ 7.30 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフエン環, 2H), δ 7.25-7.22 (m, ベンゼン環, 16H および チオフエン環, 2H), δ 7.18 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフエン環, 1H), δ 7.13-7.10 (m, ベンゼン環, 16H および チオフエン環, 2H), 7.08 (d, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフエン環, 2H), 7.05 (dd, $J = 5.2\text{Hz}$, $J = 3.6\text{Hz}$, チオフエン環, 1H), 7.02-6.98 (m, ベンゼン環, 8H および チオフエン環, 2H), 6.92 (d, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 4H), 6.74 (t, $J = 2.0\text{Hz}$, ベンゼン環, 2H).

【0 1 2 7】

(合成実施例 1 - 5) 下記式で示される第 2 世代デンドリック高分子の合成

【0 1 2 8】

． 4 g, 1. 0 当量) を脱水テトラヒドロフランに溶解し、ドライアイス－メタノール浴中で冷却した。冷却後、10 wt %－リチウムジイソプロピルアミド／*n*－ヘキサン懸濁液(2. 1 g, 2 当量, Aldrich 社製) を滴下し、そのまま1時間反応させた。続いてトリメトキシボラン(0. 42 g, 4 当量) を滴下し、そのまま1時間反応させた。反応終了後、水を添加し加水分解させた後、冷却浴をはずして室温へ温度を上げた。反応混合物に飽和塩化アンモニウム水溶液及びジエチルエーテルを添加し、攪拌、静置してから有機層を分離した。さらに水層をテトラヒドロフラン／ジエチルエーテル(1／2 容量比) 混合溶媒で抽出し、先の有機層をあわせた。得られた有機層を飽和塩化ナトリウム水溶液で洗浄した。さらに硫酸ナトリウムで乾燥処理を行なった後、溶媒を減圧留去して粗製物を得た。粗製物をテトラヒドロフラン／*n*－ヘキサンで再結晶し、目的物である第1世代のボロン酸誘導体(以下、「G1－B(OH)₂」と略す) 0. 9 g (淡黄色固体) を収率63%で得た。その構造は¹H－NMRスペクトル(測定溶媒: DMSO-d₆)にて、8. 3 ppm付近にボロン酸のOHプロトンが観測されたこと、およびベンゼン環由来のプロトンとチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

【0132】

〈Suzukiクロスカップリング反応〉

G1－B(OH)₂ (0. 9 g, 2. 1 当量)、合成実施例1－1で得られた5－(3, 5－ジブromoフェニル)－2, 2'－ビチオフェン(0. 12 g, 1. 0 当量)、パラジウム酢酸(4 mg, 0. 06 当量)、トリフェニルホスフィン(14 mg, 0. 18 当量) および炭酸ナトリウム(66 mg, 2. 1 当量) に、窒素雰囲気下、THF(3 ml) と水(0. 6 ml) を加え、還流下で8時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、水(3 ml) を添加した。得られた反応混合物を塩化メチレンで抽出し、得られた有機層を水で洗浄した。有機層を硫酸ナトリウムで乾燥処理し、溶媒を減圧留去することで粗製物を得た。カラムクロマトグラフィー(充填剤: Merck 製 Silicagel 60, 溶離液: 塩化メチレン／*n*－ヘキサン) により単離精製し、目的物である第2世代デンドリック高分子0. 47 g (淡黄色固体) を収率52%で得た。その構造は¹H

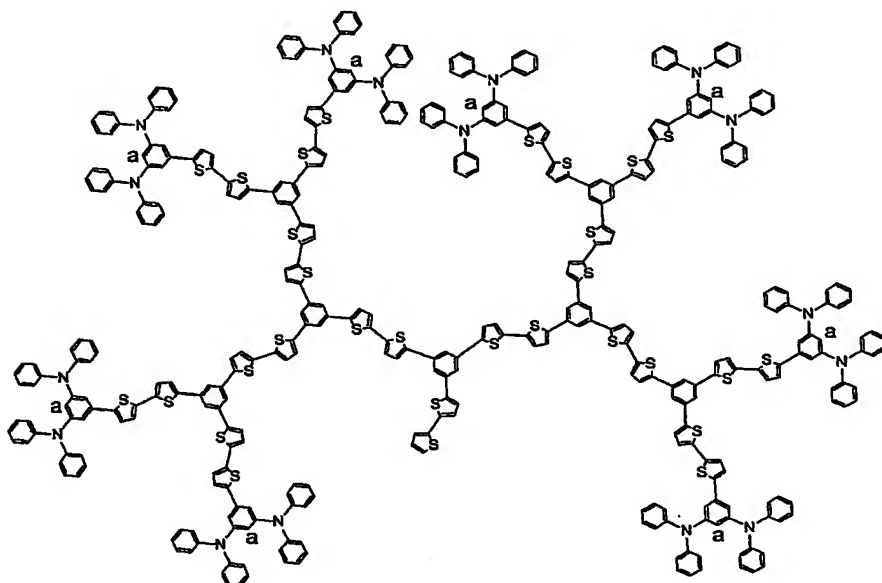
—NMRスペクトル(測定溶媒: CDCl_3)にて、6.7 ppm付近に観測される窒素原子が2つ隣接したベンゼン環プロトンH_aを基準(4H分)とし、6.9–7.4 ppm付近および7.6–7.8 ppm付近に観測される、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

【0133】

(合成実施例1–6) 下記式で示される第3世代 dendritic 高分子の合成

【0134】

【化28】



(構造式中のaは、 ^1H NMRスペクトルで積分値の基準としたプロトンH_aの置換位置を示す。)

【0135】

合成実施例1–5で得られた第2世代 dendritic 高分子のチオフェン環の α 水素を活性基B(OH)₂に変換する反応により第2世代 dendritic 高分子のボロン酸誘導体を合成し、次いで合成実施例1–1で得られた5-(3,5-ジプロモフェニル)-2,2'-ビチオフェンとSuzukiクロスカップリング反応を行い、第3世代 dendritic 高分子を合成した。なお、実施例1–5の条件で、第1世代 dendritic 高分子の代わりに第2世代 dendritic 高分子を用いる以

外は全て同じ条件で行なった。得られた物質の構造は ^1H -NMRスペクトル(測定溶媒： CDCl_3)にて、6.7 ppm付近に観測される窒素原子が2つ隣接したベンゼン環プロトンH aを基準(8 H分)とし、6.9-7.4 ppm付近および7.6-7.8 ppm付近に観測される、ベンゼン環由来のプロトンおよびチオフェン環由来のプロトンの積分比が目的構造と一致したことより確認した。

【0136】

[実施例1] 有機スイッチングトランジスタ素子

本発明のデンドリック高分子を有する逆スタガー構造の有機薄膜スイッチングトランジスタを作製した。図1に概略断面図を示す。

【0137】

図1に示すように、本発明のデンドリック高分子を有する逆スタガー構造の有機薄膜スイッチングトランジスタは、ガラスを代表例として挙げることができる電気絶縁性基板1上にゲート電極2が設けられ、このゲート電極2上にゲート絶縁層3を介してドレイン電極4及びソース電極5が形成され、これらを覆うように有機半導体層6が設けられている。なお、ゲート電極2はTaで形成され、ドレイン電極4とソース電極5はAuで形成されている。また、有機半導体層6は合成実施例1-6で合成した[化28]で表されるホール及び電子伝導性を有する構造からなる第3世代デンドリック高分子とした。

【0138】

かかる有機薄膜スイッチングトランジスタは以下の手順で作製した。まず、ゲート電極2としてTaをマスクを用いて電気絶縁性基板1上に蒸着した後、ゲート電極2の表面を酸化することによりゲート絶縁層3を形成した。次に、ドレイン電極4及びソース電極5としてAuをマスクを用いて蒸着し、その後、有機半導体層6として合成実施例1-6のデンドリック高分子[化28]をインクジェット法により塗布した。なお、チャネル長は $12\mu\text{m}$ とした。

【0139】

この有機薄膜スイッチングトランジスタのキャリア移動度をタイムオブフライト法により測定したところ、 $3\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ であった。また電流-電圧特性評価より得られたオン/オフ電流比はおよそ7桁であった。移動度、オン/オ

フ電流比の両結果は共に現行の a-Si の性能に匹敵するものであった。

【0140】

この結果を以下の比較例 1 と比較すると、本発明の dendritic 高分子を用いることにより、有機薄膜スイッチングトランジスタの性能を飛躍的に向上することが確認された。

【0141】

[比較例 1]

有機半導体層にオリゴチオフェンを用いた以外は実施例 1 と同様にして、有機半導体層にオリゴチオフェンを用いた有機薄膜スイッチングトランジスタを作製した。

【0142】

この有機薄膜スイッチングトランジスタのキャリア移動度は $8.5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であり、またオン／オフ電流比はおよそ 4 桁程度であった。

【0143】

[実施例 2] 発光素子

本発明の dendritic 高分子を有する発光素子を作製した。図 2 に概略図を示す。

【0144】

図 2 に示すように、本発明の dendritic 高分子を有する発光素子は、透明な有機発光素子ガラス基板 11 に形成された電極 12 と、電極 15 との間に、ホール注入層 13 及び dendritic 高分子層（ホール輸送、電子輸送、発光）14 が設けられている。

【0145】

かかる発光素子は以下の手順で作製した。まず、有機発光素子ガラス基板 11 に陽極となる電極 12 として ITO（インジウム錫酸化物）を形成し、ホール注入層 13 としてポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物を用いて、スピンコーティング法により室温で成膜を行った。なお、膜厚は 50 nm とした。また、dendritic 高分子層（ホール輸送、電子輸送、発光）14 として合成実施例 1-6 の dendritic 高分子（[化 28]）の

テトラヒドロフラン溶液を用い、スピンコーティング法により室温で成膜を行った。なお、膜厚は50 nmとした。そして、アルミニウム／リチウム（9：1）の合金を蒸着し陰極としての電極15を形成して発光素子を作製した。

【0146】

この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させて、初期輝度を測定したところ、1500 cd/m²の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに3000時間以上を要した。

【0147】

この結果を以下の比較例2と比較すると、本発明の dendritic 高分子を用いることにより、特性が飛躍的に向上することが確認された。

【0148】

[比較例2]

発光層としてポリヘキシルチオフェンを用いた以外、実施例2と同様の構造の発光素子を作製した。

【0149】

この発光素子に所定の電圧を印加し、駆動させて発光させ、初期輝度を測定したところ、800 cd/m²の輝度を示した。さらに、初期輝度が半減するのに800時間を要した。

【0150】

[実施例3] 有機太陽電池素子

本発明の dendritic 高分子を有する有機太陽電池素子を作製した。図3に概略図を示す。

【0151】

図3に示すように、本発明の dendritic 高分子を有する有機太陽電池素子は、透明なガラス基板21上の電極22及と電極24との間に、 dendritic 高分子層23が設けられている。

【0152】

かかる有機太陽電池素子は以下の手順で作製した。まず、ガラス基板21に電極22としてITOを形成し、ホール及び電子伝導性を有する合成実施例1-6

の dendritic 高分子（[化28]）のテトラヒドロフラン溶液に銅フタロシアニンを混合した混合液を用いて、スピンドコーティング法により室温で成膜を行い、dendritic 高分子層（ホール輸送、電子輸送、発光）23を形成した。なお、膜厚は50nmとした。そして、銀を蒸着して電極24を形成し、図3に示す有機太陽電池素子を作製した。

【0153】

この太陽電池素子に400nm以下をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期エネルギー変換効率を測定したところ、2.3～3.0%と良好な値が得られた。

【0154】

この結果を以下の比較例3と比較すると、本発明の dendritic 高分子を用いることにより、特性が飛躍的に向上することが確認された。

【0155】

【比較例3】

図4の概略図に示す構造の有機太陽電池素子を作製した。

【0156】

図4に示すように、比較例3の有機太陽電池素子は、透明なガラス基板101上の電極102と電極106との間に、順に、銅フタロシアニンからなる電荷発生層103、ヘキサアザトリフェニレン誘導体からなる電子伝導層104、及びポリエチレンジオキシチオフェンとポリスチレンスルホン酸ナトリウムの混合物からなるホール伝導層105を具備する。

【0157】

この太陽電池素子に400nm以下をカットしたタングステンランプ光を照射し、初期エネルギー変換効率を測定したところ、1.7～2.0%という値が得られた。

【0158】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によると、等方性で極めて高いキャリアー伝導性を有する有機半導体材料となる新規 dendritic 高分子を提供することができ、

また、極めて高いキャリアー伝導性を持ち、簡便なプロセスで得られるキャリアー伝導を必要とする電子デバイス素子を提供することができる。

【0159】

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の実施例1に係る有機薄膜スイッチングトランジスタの概略断面図である。

【図2】

本発明の実施例2に係る発光素子の概略図である。

【図3】

本発明の実施例3に係る有機太陽電池素子の概略図である。

【図4】

本発明の比較例3に係る有機太陽電池素子の概略図である。

【符号の説明】

1…電気絶縁性基板

2…ゲート電極

3…ゲート絶縁層

4…ドレイン電極

5…ソース電極

6…有機半導体層

11…有機発光素子ガラス基板

12, 15, 22, 24, 102, 106…電極

13…ホール注入層

14, 23…デンドリック高分子層(ホール輸送、電子輸送、発光)

21, 101…ガラス基板

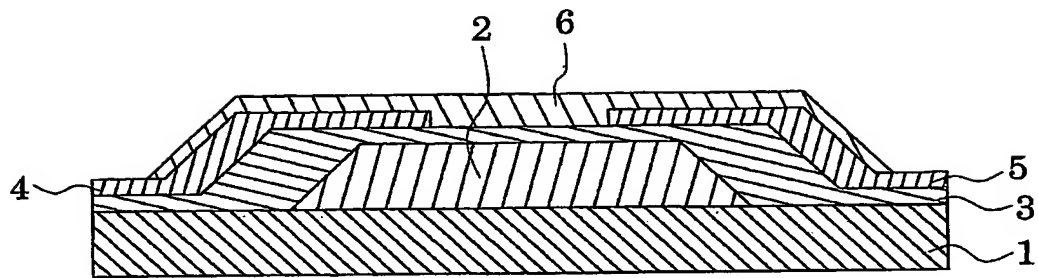
103…電荷発生層

104…電子伝導層

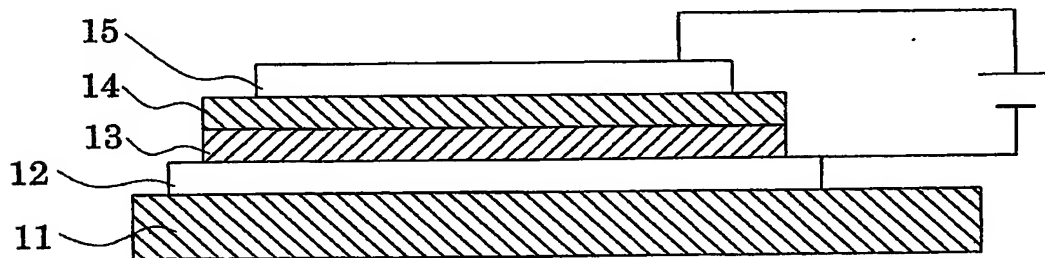
105…ホール伝導層

【書類名】 図面

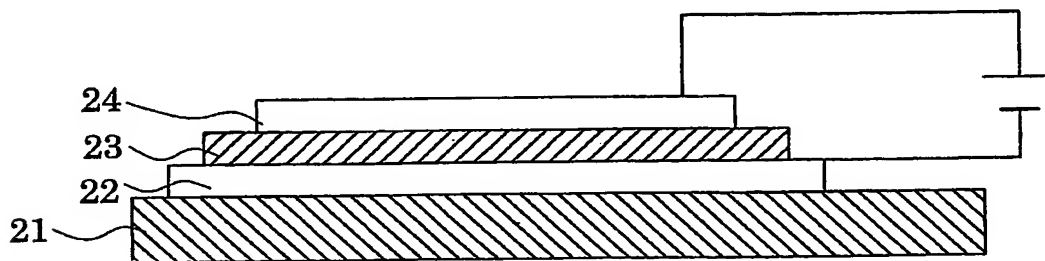
【図 1】



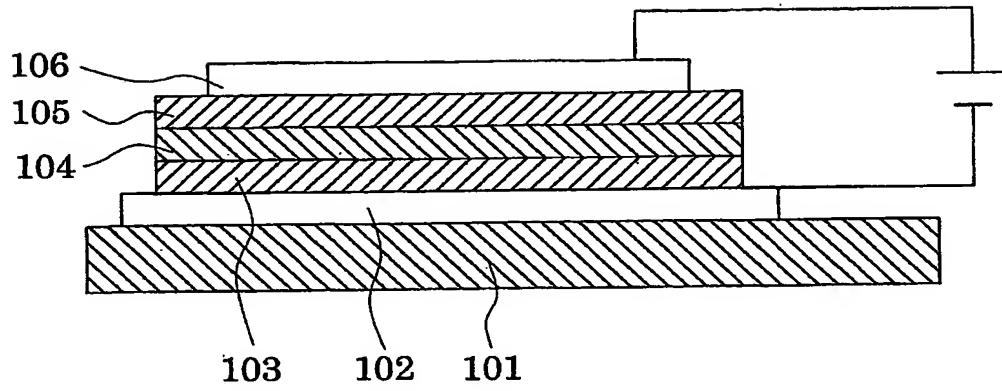
【図 2】



【図 3】



【図 4】



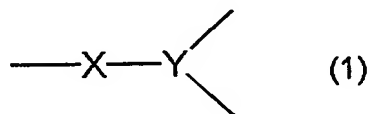
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 等方性で極めて高いキャリア伝導性を有する有機半導体材料となる新規デンドリック高分子及びそれを用いた電子デバイスを提供する。

【解決手段】 置換基を有してもよい2価の有機基である線状部Xと、置換基を有してもよい3価の有機基である分岐部Yとからなる下記一般式(1)の繰り返し構造単位を有し、前記線状部Xは少なくとも1つのチエニレン構造を含み且つ前記分岐部と少なくとも部分的に共役していることを特徴とするデンドリック高分子とする。

【化1】



【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-210210
受付番号	50201058134
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 7月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成14年 7月18日

次頁無

特願 2002-210210

出願人履歴情報

識別番号

[000005049]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市阿倍野区長池町22番22号

氏 名

シャープ株式会社

特願 2 0 0 2 - 2 1 0 2 1 0

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 2 6 9 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 5 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県市川市上妙典 1 6 0 3 番地

氏 名

東洋合成工業株式会社